

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-240202

(P2002-240202A)

(43) 公開日 平成14年 8 月28日 (2002. 8. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	E 4 F 0 7 1
B 2 9 C 35/08		B 2 9 C 35/08	4 F 1 0 0
B 3 2 B 7/02	1 0 1	B 3 2 B 7/02	1 0 1 4 F 2 0 3
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	4 J 0 1 1
299/00		299/00	4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-37645(P2001-37645)

(22) 出願日 平成13年 2 月14日 (2001. 2. 14)

(71) 出願人 593135125

日本ビー・ケミカル株式会社
大阪府枚方市招提大谷 2-14-1

(72) 発明者 楠田 英史

大阪府枚方市招提大谷 2 丁目14番 1 号 日
本ビー・ケミカル株式会社内

(72) 発明者 長谷 高和

大阪府枚方市招提大谷 2 丁目14番 1 号 日
本ビー・ケミカル株式会社内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三次元成形品加飾用積層フィルム、その製造方法、およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 複雑な三次元形状に対する追従性に優れ、耐候性、耐傷付性、耐衝撃性、耐水性等の物理的・化学的耐久性を付与するとともに、光沢性を含む意匠性の向上を図りうる、三次元成形品加飾用積層フィルムを提供する。

【解決手段】 熱可塑性保護フィルム層 (A) の上に、電磁線を照射することによって硬化させるクリヤー層 (B) が積層されてなり、該クリヤー層 (B) の上にさらに着色層 (C) が積層されてなる、絞り比が1.5以下の三次元成形品を加飾するための積層フィルムであって、前記熱可塑性保護フィルム層 (A)、前記クリヤー層 (B) および前記着色層 (C) のいずれもが、60℃で200%以上の伸び率を有しており、前記クリヤー層 (B) の厚みが0.005~0.300mmであり、前記クリヤー層 (B) の電磁線照射後におけるガラス転移点が60~120℃、かつ電磁線照射後における伸び率が3~30%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性保護フィルム層(A)の上に、電磁線を照射することによって硬化させるクリヤー層(B)が積層されてなり、該クリヤー層(B)の上にさらに着色層(C)が積層されてなり、絞り比が1.5以下の三次元成形品を加飾するための積層フィルムであって、

前記熱可塑性保護フィルム層(A)、前記クリヤー層(B)および前記着色層(C)のいずれもが、60℃で200%以上の伸び率を有しており、

前記クリヤー層(B)の厚みが0.005~0.300mmであり、

前記クリヤー層(B)の電磁線照射後におけるガラス転移点が60~120℃、かつ電磁線照射後における伸び率が3~30%である、ことを特徴とする三次元成形品加飾用積層フィルム。

【請求項2】前記クリヤー層(B)が、熱可塑性ポリマー(b1)および多官能性ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(b2)を少なくとも含んでなる電磁線硬化性クリヤーにより形成されている、請求項1に記載の三次元成形品加飾用積層フィルム。

【請求項3】前記電磁線硬化性クリヤーが、さらに電磁線感応性重合開始剤(b3)をも含んでなる、請求項2に記載の三次元成形品加飾用積層フィルム。

【請求項4】前記熱可塑性ポリマー(b1)のガラス転移点が50~150℃であり、かつ、該熱可塑性ポリマー(b1)の前記クリヤー層(B)中に占める割合が40~95重量%である、請求項2または3に記載の三次元成形品加飾用積層フィルム。

【請求項5】前記クリヤー層(B)が、押出機によりシート状に形成されてなり、請求項1から4までのいずれかに記載の三次元成形品加飾用積層フィルム。

【請求項6】前記熱可塑性保護フィルム層(A)が、ポリエステルおよび/またはポリオレフィンにより形成されてなり、請求項1から5までのいずれかに記載の三次元成形品加飾用積層フィルム。

【請求項7】熱可塑性保護フィルム層(A)の上に、電磁線を照射することによって硬化させるクリヤー層(B)を押出機によりシート状に形成し、該クリヤー層(B)の上にさらに着色層(C)を形成する、三次元成形品加飾用積層フィルムの製造方法。

【請求項8】請求項1から6までのいずれかに記載の三次元成形品加飾用積層フィルムを用い、該フィルムの着色層(C)側が三次元成形品に面するようにして三次元成形品を加飾する工程と、電磁線を照射することによって前記積層フィルムのクリヤー層(B)を硬化させる工程とを含む、三次元成形品の加飾方法。

【請求項9】前記三次元成形品加飾用積層フィルムを三次元成形品に加飾する工程を、フィルムインサート成形、真空成形、ブロー成形、およびオーバーレイ真空成

形から選ばれるいずれかで行う、請求項8に記載の三次元成形品の加飾方法。

【請求項10】前記クリヤー層(B)を硬化させる工程において、電磁線として、紫外線、電子線、および赤外線から選ばれる少なくとも1つを用いる、請求項8または9に記載の三次元成形品の加飾方法。

【請求項11】請求項1から6までのいずれかに記載の三次元成形品加飾用積層フィルムを三次元成形品に加飾して得られる、成形品。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、三次元成形品加飾用積層フィルム、その製造方法、およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、例えばプラスチック(繊維)、金属、木材、陶器などの種々の三次元成型品に対しては、その表面の耐久性や意匠性を高める目的で、転写層を有するフィルムを成型品と密着するように配置し、熱や圧力を利用して転写層を転写させて、加飾を施すことが行われている。さらに、近年、金型成型技術の進展とともに、転写層を有するフィルムを金型内にインサートし、金型を閉じてキャビティ内に熱溶融状態の樹脂を充填させ、冷却後、金型を開いて、転写層が施されたプラスチック成型品を得る方法が、特開2000-079796号公報や特開平10-058895号公報に開示されている。これらは、耐候性、耐磨耗性、耐薬品性に優れた加飾成型品を提供するものであるが、本質的にクリヤー層は、あらかじめ半ば架橋されているため、複雑な三次元形状への追従性については不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明が解決しようとする課題は、複雑な三次元形状に対する追従性に優れ、耐候性、耐傷付性、耐衝撃性、耐水性等の物理的・化学的耐久性を付与するとともに、光沢性を含む意匠性の向上を図りうる、三次元成形品加飾用積層フィルム、その製造方法、およびそれを用いた加飾方法、さらにそれによって得られた成型品を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、熱可塑性保護フィルム層(A)、クリヤー層(B)、着色層(C)からなる三層構造の積層フィルムは、熱可塑性保護フィルム層(A)で表面を保護することによって、耐傷付性を向上させるとともに、クリヤー層(B)を電磁線で硬化させる際に硬化阻害要因である酸素を遮断して硬化性を高め、優れた耐候性を発現させることができること、クリヤー層(B)によって、耐候性、耐傷付性、耐衝撃性、耐水性等の物理的・化学的耐久性を付与するとともに

30

40

50

に、光沢性を発現させ、着色層(C)により与えられる色調を保護し、意匠性を向上させることができること、を見いだした。さらに、前記熱可塑性保護フィルム層(A)、前記クリアー層(B)および前記着色層(C)のいずれもが、60℃で200%以上の伸び率を有していると、複雑な三次元形状に対しても優れた追従性を発揮し、良好な加飾が可能になることを見いだした。そして、これらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明にかかる三次元成形品加飾用積層フィルムは、熱可塑性保護フィルム層(A)の上に、電磁線を照射することによって硬化させうるクリアー層(B)が積層されてなり、該クリアー層(B)の上にさらに着色層(C)が積層されてなり、絞り比が1.5以下の三次元成形品を加飾するための積層フィルムであって、前記熱可塑性保護フィルム層(A)、前記クリアー層(B)および前記着色層(C)のいずれもが、60℃で200%以上の伸び率を有しており、前記クリアー層(B)の厚みが0.005~0.300mmであり、前記クリアー層(B)の電磁線照射後におけるガラス転移点が60~120℃、かつ電磁線照射後における伸び率が3~30%であることを特徴とする。

【0006】本発明にかかる三次元成形品加飾用積層フィルムの製造方法は、熱可塑性保護フィルム層(A)の上に、電磁線を照射することによって硬化させうるクリアー層(B)を押出機によりシート状に形成し、該クリアー層(B)の上にさらに着色層(C)を形成する。本発明にかかる三次元成形品の加飾方法は、本発明の三次元成形品加飾用積層フィルムを用い、該フィルムの着色層(C)側が三次元成形品に面するようにして三次元成形品を加飾する工程と、電磁線を照射することによって前記積層フィルムのクリアー層(B)を硬化させる工程とを含む。

【0007】本発明にかかる成形品は、本発明の三次元成形品加飾用積層フィルムを三次元成形品に加飾して得られる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の一形態について詳しく説明する。本発明の三次元成形品加飾用積層フィルムは、熱可塑性保護フィルム層(A)の上に、電磁線を照射することによって硬化させうるクリアー層(B)が積層されてなり、該クリアー層(B)の上にさらに着色層(C)が積層されてなるものである。以下、各層について詳しく説明する。前記熱可塑性保護フィルム層(A)は、成型品を加飾した際に、該成型品の表面を保護することによって、耐傷付性を向上させるとともに、後述のクリアー層(B)を電磁線で硬化させる際に硬化阻害要因である酸素を遮断して硬化性を高め、優れた耐候性を発現させるものである。また、熱可塑性保護フィルム層(A)は、本発明の積層フィルムを製造する際のキャリアフィルムとしての働きをもなすものであ

る。

【0009】前記熱可塑性保護フィルム層(A)を形成するフィルムとしては、例えば、軟質塩化ビニルフィルム、無延伸ポリプロピレンフィルム、無延伸ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、アクリル樹脂フィルム、フッ素フィルム等の従来公知のフィルムが挙げられる。これらの中でも、ポリエステルおよび/またはポリオレフィンにより形成されるフィルムが好ましく、特に省エネ低温加工性の点からは無延伸ポリエステルフィルムがより好ましい。前記熱可塑性保護フィルム層(A)の厚みは、0.02~0.3mmであることが好ましい。この範囲を外れると、キャリアフィルムとしての働きや、電磁線硬化の際の経済性の点で好ましくない。

【0010】前記クリアー層(B)は、加飾された成型品に、耐候性、耐傷付性、耐衝撃性、耐水性等の物理的・化学的耐久性を付与するとともに、光沢性を発現させ、後述の着色層(C)により与えられる色調を保護し、意匠性を向上させるものである。前記クリアー層(B)は、電磁線を照射することによって硬化させうるものであり、電磁線照射後におけるガラス転移点が60~120℃、かつ電磁線照射後における伸び率が3~30%であることが重要である。これにより、複雑な三次元形状に対する優れた追従性を発揮すると同時に、物理的・化学的耐久性など優れた物性を有する硬化層を得ることができる。電磁線照射後におけるガラス転移点および伸び率が前記範囲を外れると、加飾三次元成型品の耐候性や耐傷付性が低下し、良好な加飾性が得られない。

【0011】前記クリアー層(B)は、熱可塑性ポリマー(b1)および多官能性ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(b2)を少なくとも含んでなる電磁線硬化性クリアーにより形成されていることが好ましい。これにより、電磁線照射後、耐候性、耐磨耗性、耐衝撃性、耐水性に関連する機械特性および化学特性を確保することができる。より詳しくは、熱可塑性ポリマー(b1)によって、硬化前の固形性を保持するとともに、硬化した後はフィルムに膜強度を付与し、他方、多官能性ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(b2)によって、耐候性、耐磨耗性、耐水性を付与するのである。

【0012】前記熱可塑性ポリマー(b1)としては、ガラス転移点が50~150℃であるものが好ましく挙げられる。このような熱可塑性ポリマー(b1)としては、具体的には、例えば、飽和アクリル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、メチル(メタ)アクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体、アクリロイル基グラフト化メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。前記多官能性ウ

レタン(メタ)アクリレートオリゴマー(b2)としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、およびこれらのイソシアヌレート化合物等に代表されるポリイソシアネートと、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートとを直接ウレタン結合させたウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー；前記ポリイソシアネートと、脂肪族アルキルポリオール、脂環式ポリオール、ポリカーボネートポリオールとから得られる、ウレタン結合を中間位に有し、末端および側鎖に(メタ)アクリル酸エステル構造を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー；等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。

【0013】また、前記電磁線硬化性クリアーは、さらに電磁線感応性重合開始剤(b3)をも含んでなることが好ましい。前記電磁線感応性重合開始剤(b3)としては、例えば、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾイン誘導体、アントラキノン誘導体等の光重合開始剤；有機過酸化化物誘導体、有機パーカーボネート誘導体等の熱(赤外線)重合開始剤；等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。なお、電磁線として電子線を用いる場合には、該電磁線感応性重合開始剤(b3)は特に必要としないが、用いてもかまわない。前記電磁線硬化性クリアーにおける各成分(熱可塑性ポリマー(b1)、多官能性ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(b2)および必要に応じて電磁線感応性重合開始剤(b3))の含有割合については、特に制限はないが、フィルム形成能の点からは、少なくとも熱可塑性ポリマー(b1)が電磁線硬化性クリアー中の40~95重量%を占めることが好ましい。

【0014】前記クリアー層(B)は、押出機によりシート状に成形されてなるものであることが好ましい。これにより、着色層(C)を形成する際の着色成分や樹脂成分に関して選択の幅が広がり、またその形成方法も蒸着法、塗料コーティング法、スクリーン印刷法など幅広い選択が可能となる。もちろん、これに限定されるものではなく、クリアー層(B)は従来公知の他の成形法によって成形されたものでもよい。本発明において、前記クリアー層(B)は、厚みが0.005~0.300mmであることが重要である。クリアー層(B)の厚みが0.005mm未満であると、加飾工程で伸ばされることにより薄くなりすぎ、光沢感に劣ることとなり、一方、0.300mmを超えると、電磁線照射強度によっては、クリアー層(B)の上部と下部とで硬化状態が不均一になる。

【0015】前記着色層(C)は、加飾された成型品に所望の着色を施し、意匠性を向上させるものである。前記着色層(C)は、例えば、光輝剤や着色顔料等の着色成分、および必要に応じて体質顔料等を含有するものである。該着色層(C)を存在させることにより、下地遮

蔽性や意匠性を付与することができる。また、着色層(C)には、前記着色成分とともに、樹脂成分として、例えば、飽和アクリル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂など、従来公知の耐水性や耐薬品性に優れた熱可塑性ポリマーの少なくとも1種を含有させることが好ましい。

【0016】前記着色層(C)の厚みは、0.005~0.1mmであることが好ましい。この範囲を外れると、下地遮蔽性や意匠性を損なう傾向がある。本発明において、前記熱可塑性保護フィルム層(A)、前記クリアー層(B)および前記着色層(C)はいずれも、60℃で200%以上の伸び率を有していることが重要である。電磁線照射前に前記伸び率を有していることにより、加飾工程における加工性を確保でき、複雑な三次元形状に対しても優れた追従性を発揮し、良好な加飾が可能になる。さらに、このような効果を得るためのより好ましい形態においては、前記クリアー層(B)が、電磁線照射前におけるガラス転移点が60~120℃である樹脂によって形成されたものであるのがよい。

【0017】本発明においては、前記着色層(C)の上にさらに、接着層(D)が積層されていてもよい。該接着層(D)は、例えば、従来公知の飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、もしくはこれらの樹脂にポリイソシアネート系架橋剤を組合せたもので形成することができる。なお、接着層(D)の厚みは、特に制限されるものでないが、0.001~0.01mmであることが好ましい。本発明の三次元成形品加飾用積層フィルムは、絞り比1.5以下の三次元成形品を加飾するのに適した積層フィルムである。絞り比が1.5を超える三次元成形品では、該積層フィルムが加飾工程において引きちぎれる等の問題が起こりやすく、均一加飾が困難となる。

【0018】本発明の三次元成形品加飾用積層フィルムの製造方法は、前記熱可塑性保護フィルム層(A)の上に、電磁線を照射することによって硬化させる前記クリアー層(B)を押出機によりシート状に形成し、該クリアー層(B)の上にさらに前記着色層(C)を形成するものである。このように、熱可塑性保護フィルム層(A)をキャリアフィルムとし、クリアー層(B)を押出機によりシート化しておくことにより、着色層(C)を形成する際の着色成分や樹脂成分に関して選択の幅が広がり、またその形成方法も蒸着法、塗料コーティング法、スクリーン印刷法など幅広い選択が可能となる。

【0019】さらに、本発明の三次元成形品加飾用積層フィルムの製造方法の好ましい形態においては、40℃以上で熱可塑性を有し、実質的に有機溶剤を含有しない樹脂組成物を用いて、前記クリアー層(B)を、その厚みが0.005~0.300mmとなるように形成することが好ましい。これにより、環境負荷を軽減することができる。なお、クリアー層(B)を形成する、40℃

以上で熱可塑性を有し、実質的に有機溶剤を含有しない樹脂組成物としては、前述の熱可塑性ポリマー（b1）、多官能性ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー（b2）のほかに、例えば、（メタ）アクリレートモノマー等の反応性希釈剤を用いることができる。

【0020】本発明の三次元成形品の加飾方法は、前述の本発明の三次元成形品加飾用積層フィルムを用い、該フィルムの着色層（C）側が三次元成形品に面するようにして三次元成形品を加飾する工程と、電磁線を照射することによって前記積層フィルムのクリアー層（B）を硬化させる工程とを含むものである。また、前記加飾工程後、その保護・傷付防止の目的を達成した場合には、必要に応じて、前記積層フィルムの熱可塑性保護フィルム層（A）をクリアー層（B）から剥離する工程を含んでもよい。前記三次元成形品加飾用積層フィルムを三次元成形品に加飾する工程は、フィルムインサート成形、真空成形、ブロー成形、およびオーバーレイ真空成形から選ばれるいずれかで行うことが好ましい。これにより、透明な熱可塑性保護フィルム層（A）、皺やクラックがなく透明で光沢感のあるクリアー層（B）、安定した色調の着色層（C）が一体化して加飾された三次元成型品を得ることができる。

【0021】前記クリアー層（B）を硬化させる工程においては、電磁線として、紫外線、電子線、および赤外線から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましい。これにより、耐久性に優れた、三次元加飾成型品を得ることができる。本発明の成型品は、前述の本発明の三次元成形品加飾用積層フィルムを三次元成形品に加飾して得られるものであり、具体的には、前述した三次元成形品の加飾方法によって加飾されるものである。本発明の成型品は、耐磨耗性、耐傷付性、耐衝撃性等の物理的耐久性や、耐候性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、耐溶剤性等の化学的耐久性を有するので、例えば、自動車の外板・内装品、家電製品、建材、化粧品容器、通信機器、パソコン等のケーシングへの加飾用途に好適に用いることができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明にかかる実施例および比較例について説明するが、本発明は該実施例により何ら制限されるものではない。

<製造例1（電磁線硬化性クリアー層（B）形成用組成物（電磁線硬化性クリアー）の製造）>アクリル樹脂（三菱レーヨン製「BR-77」 $T_g=80^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=65,000$ ）を、コルベンを用いて、NVが30%となるように、 80°C にて、トルエン/酢酸エチル混合液（トルエン/酢酸エチル=50/50重量比）に溶解させた。

【0023】次に、得られたアクリル樹脂溶液69.72g、ウレタンオリゴマー（ダイセル・ユーシービー（株）製「EB8804」）18.57g、ジエチレン

グリコールジメタクリレート2.09g、多官能アクリレート（日本化薬製「DPCA-20」）2.09g、光重合開始剤（チバスベシャルティ・ケミカルズ（株）製「IR#184」）の50%酢酸エチル溶液1.67g、光重合開始剤（チバスベシャルティ・ケミカルズ（株）製「IR#819」）の10%トルエン溶液4.18g、UVA（チバスベシャルティ・ケミカルズ（株）製「チヌビン400」）1.05g、HALS（チバスベシャルティ・ケミカルズ（株）製「チヌビン292」）0.63gを、プラスチック容器に入れ、ディゾルバーにて混合して、電磁線硬化性クリアー層（B）形成用組成物（B1）を得た。

【0024】<製造例2（電磁線硬化性クリアー層（B）形成用組成物（電磁線硬化性クリアー）の製造）>まず、ウレタンオリゴマー（ダイセル・ユーシービー（株）製「EB8804」）1000g、ジエチレングリコールジメタクリレート125g、多官能アクリレート（日本化薬製「DPCA-20」）125g、光重合開始剤（チバスベシャルティ・ケミカルズ（株）製「IR#184」）50g、光重合開始剤（チバスベシャルティ・ケミカルズ（株）製「IR#819」）25g、UVA（チバスベシャルティ・ケミカルズ（株）製「チヌビン900」）63g、HALS（チバスベシャルティ・ケミカルズ（株）製「チヌビン123」）37gを、プラスチック容器に入れ、ディゾルバーにて混合した。

【0025】次に、加圧ニーダー（森山製作所製「DS3-10MWB-S型」）に、上記で得られた混合物1400gと、アクリル樹脂（三菱レーヨン製「BR-77」 $T_g=80^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=65,000$ ）1228gとを、同時に充填後、1分間の開放運転を経て、温度が 110°C 以上となるように維持しながら30分間混練して、電磁線硬化性クリアー層（B）形成用組成物（B2）を得た。

<製造例3（電磁線硬化性クリアー層（B）形成用組成物（電磁線硬化性クリアー）の製造）>製造例1におけるアクリル樹脂溶液の代わりに、メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体に3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートをグラフト化して得られた側鎖にアクリロイル基を有するアクリル樹脂（ダイセル化学社製「サイクロマーP-ACA210P」 $T_g=140^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=23,000$ 、二重結合当量450、酸価125）の50重量%ジブロピレングリコールモノメチルエーテル溶液に、メチルエチルケトンを加え、NVが30%となるように調製したアクリル樹脂（「サイクロマーP-ACA210P」）溶液を用いたこと以外は製造例1と同様にして、電磁線硬化性クリアー層（B）形成用組成物（B3）を得た。

【0026】<製造例4（電磁線硬化性クリアー層（B）形成用組成物（電磁線硬化性クリアー）の製造）>

>製造例1における光重合開始剤(チバスペシャルティ・ケミカルズ(株)製「IR#184」)の50%酢酸エチル溶液1.67gおよび光重合開始剤(チバスペシャルティ・ケミカルズ(株)製「IR#819」)の10%トルエン溶液4.18gの代わりに、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの50%トルエン溶液5.62gを用いたこと以外は製造例1と同様にして、電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(B4)を得た。

【0027】<製造例5(電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(電磁線硬化性クリアー)の製造)>製造例1におけるアクリル樹脂溶液69.72gを46.16gとし、該アクリル樹脂溶液とともに、さらに、アクリル樹脂溶液(Tg=10°C、Mw=65,000、NV=50%、OHV=150)14.87gと、硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製「コロネートHL」NV=75%、NCO=12.8%)8.69gとを用いたこと以外は製造例1と同様にして、比較用の電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(B5)を得た。

【0028】<製造例6(電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(電磁線硬化性クリアー)の製造)>製造例1におけるアクリル樹脂溶液69.72gを53.85gとし、該アクリル樹脂溶液とともに、さらに、アクリル樹脂溶液(Tg=10°C、Mw=65,000、NV=50%、OHV=150)12.27gと、硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製「コロネートHL」NV=75%、NCO=12.8%)3.6gとを用いたこと以外は製造例1と同様にして、比較用の電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(B6)を得た。

【0029】<製造例7(着色層(C)形成用組成物の製造)>ポリエステル樹脂(東洋紡績(株)製「バイロン55SS」)のトルエン/メチルエチルケトン=80/20(重量比)溶液(NV=35%)47.6g、アルミベースト(NV=65%)4.8g、硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製「コロネートHL」NV=75%、NCO=12.8%)1g、希釈溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=50/50(重量比))46gを、プラスチック容器に入れ、ディゾルバーにて混合して、着色層(C)形成用組成物を得た。

<製造例8(接着層形成用組成物の製造)>ポリウレタン樹脂(東洋紡績(株)製「UR3200」NV=35%)40g、硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製「コロネートHL」NV=75%、NCO=12.8%)1g、希釈溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=50/50(重量比))60gを、プラスチック容器に入れ、ディゾルバーにて混合して、接着層形成用組成物を得た。

【0030】<実施例1-1>厚み200μmの無延伸

PETフィルム(三菱化学(株)製「ノバクリアSG007」)に、製造例1で得た電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(B1)を、乾燥膜厚が50μmとなるように、バーコーターを用いて塗布し、80°Cで15分間乾燥した。次いで、この乾燥塗膜の上に、製造例7で得た着色層(C)形成用組成物を、乾燥膜厚が30μmとなるように、バーコーターを用いて塗布し、80°Cで15分間乾燥した。さらに、この乾燥塗膜の上に、製造例8で得た接着層形成用組成物を、乾燥膜厚が7μmとなるように、バーコーターを用いて塗布し、60°Cで5分間乾燥して、三次元成形品加飾用積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの伸び率(熱可塑性保護フィルム層(A)、クリアー層(B)および着色層(C)の各層の伸び率)は、60~100°Cの範囲で500%であった。

【0031】<実施例1-2>実施例1-1で得られた積層フィルムを、100°Cに加熱し、絞り比0.35の角状の凸部を有する形状品に、真空成形オーバーレイを行い、良好な成形品を得た。得られた成形品に、オゾンタイプの高圧水銀灯(日本電池(株)製)を用いて、積算光量が1000mJ/cm²となるようにUV照射した。照射後、積層フィルムの保護フィルム層(無延伸PETフィルム層)は容易に剥離でき、外観良好な成形品が得られた。なお、照射後、硬化したクリアー層の伸び率は7%であり、ガラス転移点は110°Cであった。

【0032】<実施例1-3>実施例1-1で得られた積層フィルムを、100°Cに加熱し、絞り比0.5で上辺と底辺との比が0.7である角状の凹部を有する形状品に、真空成形オーバーレイを行い、良好な成形品を得た。得られた成形品に、実施例1-2と同様にUV照射した。照射後、積層フィルムの保護フィルム層(無延伸PETフィルム層)は容易に剥離でき、外観良好な成形品が得られた。なお、照射後、硬化したクリアー層の伸び率は7%であり、ガラス転移点は110°Cであった。

<実施例1-4>実施例1-1で得られた積層フィルムを、100°Cに加熱し、絞り比0.87である直方体様の形状品に、真空成形オーバーレイを行い、良好な成形品を得た。得られた成形品に、実施例1-2と同様にUV照射した。照射後、積層フィルムの保護フィルム層(無延伸PETフィルム層)は容易に剥離でき、外観良好な成形品が得られた。なお、照射後、硬化したクリアー層の伸び率は7%であり、ガラス転移点は110°Cであった。

【0033】<実施例1-5>実施例1-1で得られた積層フィルムを、100°Cに加熱し、絞り比1.3になるように、貼り合わされる以外の部分(ロスとなる部分)を少なくした、実施例1-4と同じ直方体様の形状品に、真空成形オーバーレイを行い、良好な成形品を得た。得られた成形品に、実施例1-2と同様にUV照射した。照射後、積層フィルムの保護フィルム層(無延伸

PETフィルム層)は容易に剥離でき、外観良好な成形品が得られた。なお、照射後、硬化したクリアー層の伸び率は7%であり、ガラス転移点は110℃であった。

【0034】<実施例2-1>単軸押出機(笠松製作所製「KR-35」)を用いて、製造例2で得た電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(B2)を90℃で押し出し、コートハンガーTダイズを介して、厚み200μmの無延伸PETフィルム(三菱化学(株)製「ノバクリアSG007」)上にシート状に成形し、2本ロールで膜厚が50μmとなるように調整し、保護フィルム層(無延伸PETフィルム層)と電磁線硬化性クリアー層とからなる2層フィルムを得た。次いで、この2層フィルムの上に、製造例7で得た着色層(C)形成用組成物を、乾燥膜厚が30μmとなるように、バーコーターを用いて塗布し、80℃で15分間乾燥した。さらに、この乾燥塗膜の上に、製造例8で得た接着層形成用組成物を、乾燥膜厚が7μmとなるように、バーコーターを用いて塗布し、60℃で5分間乾燥して、三次元成形品加飾用積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの伸び率(熱可塑性保護フィルム層(A)、クリアー層(B)および着色層(C)の各層の伸び率)は、60~100℃の範囲で500%であった。

【0035】<実施例2-2>実施例2-1で得られた積層フィルムを、100℃に加熱し、絞り比0.35の角状の凸部を有する形状品に、真空成形オーバーレイを行い、良好な成形品を得た。得られた成形品に、実施例1-2と同様にUV照射した。照射後、積層フィルムの保護フィルム層(無延伸PETフィルム層)は容易に剥離でき、外観良好な成形品が得られた。なお、照射後、硬化したクリアー層の伸び率は8%であり、ガラス転移点は110℃であった。

<実施例2-3>実施例2-1で得られた積層フィルムを、100℃に加熱し、絞り比0.5で上辺と底辺との比が0.7である角状の凹部を有する形状品に、真空成形オーバーレイを行い、良好な成形品を得た。得られた成形品に、実施例1-2と同様にUV照射した。照射後、積層フィルムの保護フィルム層(無延伸PETフィルム層)は容易に剥離でき、外観良好な成形品が得られた。なお、照射後、硬化したクリアー層の伸び率は8%であり、ガラス転移点は110℃であった。

【0036】<実施例2-4>実施例2-1で得られた積層フィルムを、100℃に加熱し、絞り比0.87である直方体様の形状品に、真空成形オーバーレイを行い、良好な成形品を得た。得られた成形品に、実施例1-2と同様にUV照射した。照射後、積層フィルムの保護フィルム層(無延伸PETフィルム層)は容易に剥離でき、外観良好な成形品が得られた。なお、照射後、硬化したクリアー層の伸び率は8%であり、ガラス転移点は110℃であった。

<実施例2-5>実施例2-1で得られた積層フィルム

を、100℃に加熱し、絞り比1.3になるように、貼り合わされる以外の部分(ロスとなる部分)を少なくした、実施例1-4と同じ直方体様の形状品に、真空成形オーバーレイを行い、良好な成形品を得た。得られた成形品に、実施例1-2と同様にUV照射した。照射後、積層フィルムの保護フィルム層(無延伸PETフィルム層)は容易に剥離でき、外観良好な成形品が得られた。なお、照射後、硬化したクリアー層の伸び率は8%であり、ガラス転移点は110℃であった。

【0037】<実施例3-1>実施例1-1において、電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(B1)の代わりに、製造例3で得た電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(B3)を用いたこと以外は、実施例1-1と同様にして、三次元成形品加飾用積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの伸び率(熱可塑性保護フィルム層(A)、クリアー層(B)および着色層(C)の各層の伸び率)は、60~100℃の範囲で500%であった。

<実施例3-2>実施例3-1で得られた積層フィルムを、100℃に加熱し、絞り比0.35の角状の凸部を有する形状品に、真空成形オーバーレイを行い、良好な成形品を得た。得られた成形品に、オゾンタイプの高圧水銀灯(日本電池(株)製)を用いて、積算光量が1000mJ/cm²となるようにUV照射した。照射後、積層フィルムの保護フィルム層(無延伸PETフィルム層)は容易に剥離でき、外観良好な成形品が得られた。なお、照射後、硬化したクリアー層の伸び率は12%であり、ガラス転移点は63℃であった。

【0038】<実施例4-1>実施例1-1において、電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(B1)の代わりに、製造例4で得た電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(B4)を用いたこと以外は、実施例1-1と同様にして、三次元成形品加飾用積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの伸び率(熱可塑性保護フィルム層(A)、クリアー層(B)および着色層(C)の各層の伸び率)は、60℃で500%であった。

<実施例4-2>実施例4-1で得られた積層フィルムを、近赤外線放射方式で最高温度100℃に加熱し、絞り比0.35の角状の凸部を有する形状のポリアミド成型品に、真空成形オーバーレイを行い、良好な成形品を得た。得られた成形品のクリアー層(B)は、真空成形と同時に近赤外線により硬化した。成形後、積層フィルムの保護フィルム層(無延伸PETフィルム層)は容易に剥離でき、外観は良好であった。なお、照射後、硬化したクリアー層の伸び率は6%であり、ガラス転移点は100℃であった。

【0039】<比較例1-1>実施例1-1において、電磁線硬化性クリアー層(B)形成用組成物(B1)の代わりに、製造例5で得た比較用の電磁線硬化性クリアー

一層(B)形成用組成物(B5)を用いたこと以外は、実施例1-1と同様にして、三次元成形品加飾用積層フィルムを得たが、電磁線硬化性クリヤー層(B)を形成した段階で、フィルムの伸び率は、60℃で6%と低かった。

<比較例1-2>比較例1-1で得られた積層フィルムを、100℃に加熱し、絞り比0.35の角状の凸部を有する形状品に、真空成形オーバーレイを行ったが、追従性が極めて低く、加飾することは困難であった。

【0040】<比較例2-1>実施例1-1において、電磁線硬化性クリヤー層(B)形成用組成物(B1)の代わりに、製造例6で得た比較用の電磁線硬化性クリヤー層(B)形成用組成物(B6)を用いたこと以外は、実施例1-1と同様にして、三次元成形品加飾用積層フィルムを得たが、電磁線硬化性クリヤー層(B)を形成*

*した段階で、フィルムの伸び率は、60℃で27%と低かった。

<比較例2-2>比較例2-1で得られた積層フィルムを、100℃に加熱し、絞り比0.35の角状の凸部を有する形状品に、真空成形オーバーレイを行ったが、追従性が極めて低く、加飾することは困難であった。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、複雑な三次元形状に対する追従性に優れ、耐候性、耐傷付性、耐衝撃性、耐水性等の物理的・化学的耐久性を付与するとともに、光沢性を含む意匠性の向上を図りうる、三次元成形品加飾用積層フィルム、その製造方法、およびそれを用いた加飾方法、さらにそれによって得られた成型品を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08J 5/18

識別記号

CER

CEZ

F I

C08J 5/18

タームコード(参考)

CER

CEZ

// B29K 33:00

67:00

75:00

B29L 9:00

C08L 101:00

B29K 33:00

67:00

75:00

B29L 9:00

C08L 101:00

(72)発明者 飯島 信雄

大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ビー・ケミカル株式会社内

(72)発明者 北村 昌弘

大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ビー・ケミカル株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA31 AA43 AA53 BB06 BC01

4F100 AK01B AK03A AK25B AK41A

AK42 AK51B AL05B AL06B

AT00A BA03 BA07 BA10A

CA02B CA02H EH46 EJ52B

GB15 GB16 JA05B JB14B

JB16A JK08A JK08B JK08C

JL01 JL09 JL10 JL10C

JN01B YY00A YY00B YY00C

4F203 AD05 AD09 AD20 AG03 DA06

DA08 DB01 DC07

4J011 PA69 PA88 PA95 PC02 PC08

QB24 RA03 RA07 RA10 SA21

SA31 SA63 SA76 UA01 UA06

VA04

4J027 AG01 CA03 CA06 CA10 CB10

CC03 CC04 CC05 CD01